

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 091 990

U 5162 IVa/12i

ANMELDETAG: 25. FEBRUAR 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 3. NOVEMBER 1960

(5)

1

Es ist bekannt, daß Metalle der Gruppe VIII des Periodischen Systems für Wasserstoff durchlässig und praktisch undurchlässig für andere in wasserstoffhaltigen Gasmischungen vorkommende Gase sind. Die verhältnismäßig dünnen Membranen aus solchen Metallen in den bisherigen Anlagen haben nur in verhältnismäßig niedrigem Maße eine Abtrennung von Wasserstoff aus Gasmischungen bewirkt. Der Gebrauch so dünner Metallmembranen, wie Palladiumfolien, für diese Trennmethode begrenzt wegen ihrer Neigung zum Reißen selbst unter schwachen Drücken auf der Aufstromseite ihre Anwendung auf niedrige Drücke und niedrige Wasserstoffausbeuteverhältnisse.

Infolgedessen hat man die Zweckmäßigkeit der Aufbringung der permeablen Folien auf poröse Träger erkannt, und es sind verschiedene Vorrichtungen zum Abtrennen von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasmischungen mittels auf porösen Trägern angeordneter wasserstoffdurchlässiger Membranen aus einem Metall der Gruppe VIII des Periodischen Systems oder einer wasserstoffdurchlässigen Legierung dieses Metalls bekannt, bei der die abgestützte Membran eine Diffusionszelle innerhalb eines druckfesten Gehäuses in ein Aufströmabteil oder Abströmabteil unterteilt. Hierbei besitzt das Aufströmabteil eine Zuleitung für das Ausgangsgasgemisch und eine im Abstand von dieser angebrachte Ableitung für das Rückstandsgas, das Abströmabteil dagegen nur eine Ableitung für den abgetrennten Wasserstoff. Beispielsweise wurde als Träger für einen dünnen Film oder Überzug aus Platin oder Palladium poröses Steingut oder Steinzeug beschrieben, auf dem der Platin- oder Palladiumfilm elektrolytisch niedergeschlagen ist. Keramische Materialien sind jedoch wegen ihrer geringen Biegezugfestigkeit sehr bruchempfindlich, so daß hier die Anwendung nennenswerter Druckdifferenzen im Aufström- und Abströmabteil, insbesondere bei hohen Temperaturen, kaum durchführbar ist. Dies gilt auch für eine andere bekannte Wasserstofftrennvorrichtung, die statt einer wasserstoffdurchlässigen Metallfolie eine Schicht aus einem Metalloxydaerogel auf einem porösen Träger aus Keramik, einer gelochten Metallplatte, Siebröhren oder Siebplatten verwendet. Ein Sieb, eine Lochplatte od. dgl. besitzt weit größere Öffnungen und bildet daher keine zusammenhängende Tragfläche für die wasserstoffdurchlässige Aerogelschicht, welche an sich keine Eigenfestigkeit wie eine Metallfolie besitzt und daher selbstverständlich durchgehend unterstützt sein muß. Abgesehen hiervon ist die Herstellung des Aerogels verhältnismäßig umständlich, da es aus dem zunächst hergestellten Hydrogel durch allmähliche Wasserverdrängung mit organischem Lösungsmittel und dessen anschließende Verdampfung gewonnen werden muß. Die Dicke der Aerogelschicht beträgt außerdem einige Millimeter, was die Breite der Trennzelle vergrößert.

Verfahren und Vorrichtung zum Abtrennen von Wasserstoff aus Gasmischungen

Anmelder:

Universal Oil Products Company,
organisiert 1958,
Des Plaines, Ill. (V. St. A.)

Vertreter: Dr. H.-H. Willrath, Patentanwalt,
Wiesbaden, Hildastr. 32

Dr. chem. Armand John de Rosset, Clarendon Hills, Ill.
(V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

Ein anderes Wasserstofftrenngerät ist aus einer Mehrzahl von Gaseinlaßkammern aufgebaut, die durch verhältnismäßig dünne Platten voneinander getrennt sind, die aus einem beidseitig mit selektiv durchlässigen Membranen bedeckten porösen Trägerblättern, beispielsweise aus einem Faserstoffmaterial wie Vliespapier, bestehen. Diese flachen porösen Blätter stellen die Sammelkammern für das diffundierte Wasserstoffgas dar. Solche porösen papierartigen Blätter mit den Membranfolien haben eine geringe mechanische Festigkeit und sind auch nicht zur Durchführung eines Wasserstofftrennverfahrens bei erhöhten Temperaturen geeignet.

Gemäß der Erfindung besteht bei einer an sich bekannten Vorrichtung zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasmischungen der Träger aus gleichzeitig gepreßten und gesinterten Stahlteilchen mit einer Teilchengröße von 1 bis 100 Mikron. Derartige Sintereisenkörper sind an sich bekannt und finden wegen ihrer Härte und Verschleißfestigkeit beispielsweise Verwendung an Bronze- gleitlagern und Wälzlagern.

Der gesinterte Stahlträger für die wasserstoffdurchlässige Membran kann hergestellt werden, indem man eine Masse aus Eisenteilchen in einer Preßform bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt des Eisens verdichtet, und zwar im allgemeinen in einer hydraulischen Presse, die Drücke von 350 bis etwa 7000 kg/cm² ausüben kann. In Verbindung mit den darauf angeordneten wasserstoffdurchlässigen Membranen aus einem Metall der Gruppe VIII oder einer wasserstoffdurchlässigen

Legierung dieses Metalls ergibt sich eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und thermische Stöße sowie gegen Korrosion. Trotz ihrer hohen Porosität besitzen die gleichzeitig gepreßten und gesinterten Stahlträger eine hohe strukturelle Festigkeit, so daß sie verhältnismäßig hohen Druckdifferenzen in der Durchgangsrichtung des Wasserstoffs widerstehen und eine rasche Abtrennung von Wasserstoff hoher Reinheit ermöglichen. Hierdurch sowie durch den Fortfall der bei keramischen Körpern zu befürchtenden Temperaturdehnungsrisse unterscheiden sich solche Träger vorteilhaft von den bekannten keramischen Trägern für wasserstoffdurchlässige Membranen, und sie sind auch weniger sperrig. Ebenso fehlt die Temperaturempfindlichkeit der bekannten Träger aus Faserstoffmaterial wie Vliespapier. Gleichzeitig ist aber auch die Herstellung sehr einfach, denn man kann die wasserstoffdurchlässige Membran in den porösen Träger dadurch einarbeiten, daß man den porösen Sinterkörper mit einer Lösung eines zersetzbaren Salzes des wasserstoffdurchlässigen Metalls, z. B. Palladiumnitrat, oder eines Salzgemisches, welches das Salz eines Legierungsmetalls hiervon enthält (z. B. Palladiumnitrat und Silbernitrat), tränkt und dann das Salz bzw. die Salze in dem porösen Träger reduziert. Die Tränkung kann vorteilhaft auf die Aufstromseite oder Hochdruckseite der porösen Matrice aufgebracht werden. Salzlösungen von verschiedenen Konzentrationen können verwendet werden, um die Durchlässigkeit der anfallenden Membran gegen die übrigen Gasbestandteile zu steuern, indem die Durchlässigkeit mit steigender Salzkonzentration in der Tränkungslösung abnimmt. Geeignete Salze für diesen Zweck sind die Nitrate, aus denen das Metall leicht durch Reduktion mit Wasserstoff oder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und anschließende Oxydation des Metallsulfides bei erhöhter Temperatur gebildet werden kann. Es ist empfehlenswert, zur Bildung der Membran im porösen Träger ein Kontinuum aus dem wasserstoffdurchlässigen Metall, wie es für die erforderliche Produktreinheit erwünscht ist, allmählich aufzubauen, ohne die hierfür notwendige Mindestmenge an wasserstoffdurchlässigem Metall zu überschreiten. Man geht zu diesem Zweck wie folgt vor: Man tränkt die poröse Membran mit einer verdünnten Lösung des Metallsalzes, zersetzt darauf das Salz, ermittelt die Reinheit des Wasserstoffs bei Benutzung der anfallenden Membran und wiederholt, wenn der Wasserstoff nicht genügend rein ist, die Reihenfolge der Tränkung, Zersetzung und Prüfung, bis ein Produkt der gewünschten Reinheit erhalten ist. Es ist wesentlich, so viel wasserstoffdurchlässiges Metall zu benutzen, daß genügend Poren des porösen Trägers gefüllt werden, damit Leckverluste an den übrigen Bestandteilen des Gasgemisches durch die Poren verhindert werden. Die Permeabilität der wasserstoffdurchlässigen Membran wird auf diese Weise hoch gehalten, und dadurch werden hohe Arbeitsgeschwindigkeiten ermöglicht.

Man kann das wasserstoffdurchlässige Metall in Pulverform mit dem Trägermaterial vermischen, bevor letzteres verpreßt und versintert wird, und so den Träger und die Membran im selben Arbeitsgang herstellen. Dieses Verfahren ist besonders geeignet, wenn der Träger aus gesintertem rostfreiem Stahlpulver gefertigt wird. Bei dieser Methode ist die Durchlässigkeit der anfallenden Membran in Kombination mit dem gewünschten porösen Träger umgekehrt proportional zur Menge des gepulverten wasserstoffdurchlässigen Metalls, das in den Sinterkörper eingebracht ist. Man kann aber auch die mechanische und thermische Behandlung der gebildeten Träger-Membran-Kombination variieren, um eine Membran der gewünschten Durchlässigkeit zu schaffen. Die

Durchlässigkeit des Verbundkörpers kann herabgesetzt werden, indem man das Metallpulver bei einer höheren Temperatur sintert und dadurch mindestens teilweise die Porenstruktur des Trägers verschließt, während die Permeabilität der Membran für Wasserstoffdiffusion nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Für die wasserstoffdurchlässige Membran kommen außer den Metallen der Gruppe VIII des Periodischen Systems, wie an sich bekannt ist, auch gewisse Legierungen dieser Metalle in Betracht. So erhöhen Silber-Palladium-Legierungen mit einem Silbergehalt bis zu etwa 60%, insbesondere mit 25 bis 40 Atomprozent Silber, die Durchlässigkeit für Wasserstoff unter sonst gleichen Bedingungen. Goldpalladiumlegierungen, insbesondere solche mit 20 bis etwa 40 Atomprozent Gold, und Borepalladiumlegierungen, insbesondere solche mit geringen Mengen bis zu 10 Atomprozent Bor, erhöhen ebenfalls die Durchlässigkeit der Membran für Wasserstoff.

Das Diagramm der Fig. 1 erläutert einen porösen Träger aus verschiedenen großen verdichteten Stahlteilchen 1, der voneinander getrennte Teilchen aus wasserstoffdurchlässigem Metall 2 enthält. Es ist ersichtlich, daß, falls mehr als die erforderliche Zahl von Teilchen 2 im porösen Träger vorhanden sind, ein übermäßiger Widerstand für den Wasserstoffdurchgang auftreten wird, weil der Wasserstoff gezwungen ist, sich in dem Metall aufzulösen, bevor sich seine Wanderung durch Diffusion durch die poröse Struktur fortsetzt. Es ist auch ersichtlich, daß nicht mehr Teilchen des wasserstoffdurchlässigen Metalls im Träger erforderlich sind, als einen freien Durchgangsweg für den Strom der anderen Bestandteile als des Wasserstoffs auf der Aufstromseite der Membran zu verhindern.

Die Membran kann aus einer Reihe von kleinsten Teilchen mit einer Dicke von nur einem Bruchteil eines Mikrons bestehen, die auf verschiedenen Ebenen in der porösen Matrice verteilt sind und, zusammengenommen, über die Querschnittsfläche der Matrice eine undurchdringliche Schranke für die nichtpermeablen gasförmigen Bestandteile darstellen.

Außer den bereits genannten können noch weitere Methoden benutzt werden, um die wasserstoffdurchlässige Membran zu bilden. So kann eine verhältnismäßig dicke Folie von z. B. 0,5 bis etwa 20 Mikron, besonders 0,1 bis 10 Mikron Dicke auf die Oberfläche einer porösen Sinterstahlplatte gelegt werden. Die Dicke der Folie soll nur ausreichen, um der Druckdifferenz zwischen den Aufstrom- und Abstromseiten der Folie zu widerstehen, ohne einen Riß oder ein Loch zu bilden, durch das die Gasmischung fließen könnte. Die erforderliche Foliendicke wird im allgemeinen von der Porengröße der Sinterstahlplatte abhängen und sich auch nach der gewünschten Diffusionsgeschwindigkeit richten, die umgekehrt proportional zur Foliendicke ist und gleichsinnig mit dem Druck und der Temperatur des auf die Aufstromoberfläche der Folie aufgepreßten Gasgemisches schwankt.

Noch eine andere Methode zur Aufbringung eines wasserstoffdurchlässigen Metallfilmes auf die Oberfläche eines porösen Sinterstahlträgers besteht darin, daß man das Metall in geschmolzenem Zustand mittels eines Gases auf die Oberfläche des Trägers in Form feinverteilter Tröpfchen aufsprüht, wobei der Träger auf einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des wasserstoffdurchlässigen Metalls gehalten ist. Dies Verfahren wird im allgemeinen als Spritzverfahren bezeichnet. Vorzugsweise wird die Membran des wasserstoffdurchlässigen Metalls durch aufeinanderfolgende Aufbringung dünner Lagen aufgebaut. Die Größe der versprühten Tröpfchen nimmt ab, wenn die Gasgeschwindigkeit in der Spritz-

der Platte gegen die Gehäusewände abdichtet. Die Platte unterteilt das Gehäuse ungefähr in ihrer Mittelebene in zwei Kammern, die beidseitig gegen Leckverluste an Gasen abgedichtet sind. Das Gerät wird so konstruiert und gefertigt, daß verschiedene Platten von 2,54 cm Dicke in dem Mittelabschnitt des Gehäuses für Prüfzwecke ausgetauscht werden können. Im folgenden Beispiel hatte die Platte, die ungefähr 8,57 kg wog, einen mittleren Porendurchmesser von etwa 2 bis 10 Mikron. Nach dem Einbringen in die Gasdiffusionszelle läßt die Platte ungefähr 2,832 l/min eines Gemisches aus 25% Wasserstoff und 75% Stickstoff bei einem Aufstromdruck von 0,68 at hindurchgehen.

Die vorstehend erwähnte Platte wird darauf mit einer ihrer flachen Seiten 12,7 mm tief in eine 0,9%ige Palladium(II)-nitratlösung eingelegt und nach dem Tränken langsam bei 110°C 10 Stunden getrocknet, woran sich eine Erhitzung auf 900°C während weiterer 12 Stunden anschließt, um das Palladiumdinitrat zu metallischem Palladium zu zersetzen. Das Gewicht der Platte hatte dann um 4,87 g zugenommen. Bei Prüfung in der Gasdiffusionszelle gestattete diese Platte den Durchlaß von 1415 l/min aus einem Gemisch von 25% Wasserstoff und 75% Stickstoff bei einem Aufstromdruck von 0,68 at und bei einer Temperatur von 115°C. Das diffundierte Gas war an Wasserstoff angereichert, denn es enthielt 45 Volumprozent Wasserstoff und 55 Volumprozent Stickstoff.

Die Platte wurde darauf aus dem Gasdiffusionsgerät entfernt und in eine 0,045%ige wäßrige Lösung von Palladium(II)-nitrat wiederum bis zu einer Tiefe von 12,7 mm von der Oberfläche eingelegt. Nach dem Einsaugen während 3 Stunden wird die Platte wiederum getrocknet und dann 12 Stunden bei 900°C erhitzt. Darauf wird sie wiederum in die Gasdiffusionszelle eingesetzt. Bei einem Druck von 0,68 at und einem Gasgemisch von 115°C gestattet die Platte den Durchgang von 1160 l/min angereicherten Gasen. Das aufgefangene Gas enthält 93 Volumprozent Wasserstoff und 7 Volumprozent Stickstoff.

Diese zweimal getränkte Platte wird erneut in eine wäßrige Lösung von 0,045 Gewichtsprozent Palladiumdinitrat 3 Stunden lang gelegt, und anschließend wird 10 Stunden lang bei 900°C erhitzt. Die anfallende Platte wird in der Gasdiffusionszelle mit demselben Ausgangsgemisch von 75% Stickstoff und 25% Wasserstoff auf der Aufstromseite bei einem Druck von 0,68 at und einer Temperatur von 115°C geprüft, wobei 595 l eines Wasserstoffkonzentrates mit 99,5% Wasserstoff und 0,5% Stickstoff hindurchging. Bei Benutzung eines Druckes von 6,8 at bei 115°C auf der Aufstromseite werden 3490 l Wasserstoffkonzentrat je Minute in dem Sammelabteil aufgefangen, das 98,4 Volumprozent Wasserstoff und 1,6 Volumprozent Stickstoff enthielt. Bei 6,8 at Druck und 300°C gehen 11553 l Wasserstoffkonzentrat mit 97,5 Volumprozent Wasserstoff je Minute durch die Zelle.

Beispiel 2

Eine Sinterplatte aus gepulvertem rostfreiem Stahl wurde in praktisch derselben Weise wie im Beispiel 1 benutzt, jedoch enthielt in jedem Falle das gesamte Salz in der wäßrigen Tränklösung 50 Molprozent Palladium(II)-nitrat und 50 Molprozent Silbernitrat. Anschließend an jede Tränkung mit den vorstehenden Lösungen wurde die Platte getrocknet, und die darin enthaltenen Salze wurden bei 1000°C zersetzt, um eine Legierung von Silber-Palladium-Metall zu bilden. Bei einem Aufstromdruck von 6,8 at und einer Temperatur von 115°C konnten bei Verwendung eines Gemisches von 75% Stickstoff und 25% Wasserstoff 2795 l je Minute

eines Wasserstoffkonzentrates mit 99,5% Wasserstoff und 0,5% Stickstoff gewonnen werden.

Beispiel 3

Die Oberfläche einer Sinterplatte aus verdichtetem Pulver aus rostfreiem Stahl, die in derselben Weise wie im Beispiel 1 erzeugt worden war, wurde poliert und gereinigt. Die Reinigung erfolgte mit einer Ätzlösung mit 15% HNO₃ und 5% HF, bis die Porosität auf der polierten Seite — durch Prüfung auf Durchlässigkeit für Luft festgestellt — völlig wiederhergestellt war. Auf die so vorbereitete polierte und gereinigte Oberfläche der Sinterplatte wurde eine Palladiumfolie von 2,03 Mikron Dicke aufgelegt. Die erhaltene, auf der Aufstromseite der porösen Platte getragene Membran erwies sich als völlig frei von Ribbildung bei 455°C und einem Druckgefälle von mehr als 28 at zwischen der Aufstromseite der Membran und der Abstromseite der porösen Platte.

Diese Trägermembran wurde in einer einzelnen Diffusionsplattenzelle zur Reinigung eines Stromes von Wasserstoff benutzt, der mit 0,7% Stickstoff verunreinigt war. Die Zelle wurde bei 454°C betrieben. Bei einem Aufstromdruck von 27,4 at und einem Druck von 1 at auf der Abstromseite diffundierte reiner Wasserstoff in den Abstromteil mit einer Geschwindigkeit von 9,15 l/Std. (gemessen bei 0°C und 760 mm Hg) je cm² Palladiummembran. Als Diffusat wurde reiner Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 7,02 l/cm²/Std. erhalten, wenn man die Diffusionszelle bei einer Temperatur von 454°C mit einem Aufstromdruck von 47,5 at und einem Abstromdruck von 20,4 at betrieb.

Beispiel 4

Eine Diffusionszelle mit derselben Palladium-Trägermembran wie im Beispiel 3 wurde zur Abtrennung von Wasserstoff aus einem Gemisch von 2 Mol Wasserstoff und 1 Mol Methan benutzt. Die Diffusionszelle wurde bei einer Temperatur von 454°C mit einem Aufstromdruck von 47,6 at und einem Abstromdruck von 20,4 at betrieben. Nicht diffundiertes Gas wurde fortlaufend aus dem Aufstromteil gegenüber der Einführungsstelle des Gemisches in den Aufstromteil abgezogen. Das Abzugsverhältnis nicht diffundierten Gases wurde innerhalb des Bereiches von 3,1 bis 8,4 Volumteile je Volumteil Diffusat variiert. Reiner Wasserstoff wurde vom Abstromteil der Zelle bei der Geschwindigkeit von 0,67 l/cm²/Std. erhalten, wenn nicht diffundiertes Gas mit einer Geschwindigkeit von 3,1 Volumteilchen je Volumteil Diffusat abgezogen wurde, und ein Diffusat, bestehend aus reinem Wasserstoff, wurde bei einer Geschwindigkeit von 1,68 l/cm²/Std. erhalten, wenn man Gas aus dem Aufstromteil mit einer Geschwindigkeit von 8,4 Volumteilchen je Volumteil Diffusat abzog.

Es ist zu bemerken, daß in diesem wie auch im Beispiel 3 die kontinuierliche Palladiummembran sich von einer merklich größeren Dicke erwies, als sie zum Gebrauch ohne jede Bruchgefahr unter den Bedingungen der erhöhten Temperatur und des beschriebenen Druckes erforderlich ist, wenn sie unmittelbar auf der starren porösen Matrice aus verdichteten Sintermetallteilchen getragen wird. Durch Aufbringung einer oberflächlichen Schicht aus Palladium auf die Aufstromseite einer solchen porösen Trägerplatte mittels irgendeiner der oben beschriebenen bevorzugten Methoden, z. B. durch Elektroplattierung oder Aufdampfen, kann eine dünnere kontinuierliche Membran des wasserstoffdurchlässigen Metalls auf dem porösen Träger mit dem Ergebnis abgelagert werden, daß bei im übrigen gleichen Bedingungen erhöhter Temperaturen und Drücke ohne Reißen der Membran jeweils Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeiten erreicht

anlage erhöht wird. Diese Methode kann mit besonderem Vorteil bei der Bildung eines Filmes aus wasserstoffdurchlässigen Metallen bzw. Legierungen von verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt angewendet werden.

Eine folienartige Membran, die gegenüber einer kontinuierlichen Folie, wie oben erläutert, gewisse Vorteile insbesondere hinsichtlich der Leichtigkeit der Herstellung und der mechanischen Haltbarkeit hat, kann dadurch gebildet werden, daß man den porösen Träger mit einer solchen Menge des wasserstoffdurchlässigen Metalls in Pulverform bestäubt, das die Durchlässigkeit des Filmes gegen die übrigen Bestandteile des Gasgemisches außer Wasserstoff auf das gewünschte Maß verringert. So kann auf die Oberfläche aufgebracht Palladiumpulver eingewalzt oder poliert werden, um einen mehr zusammenhängenden Film über die Poren des Trägers zu bilden. Eine andere bequeme Methode besteht darin, daß man das betreffende Metall bzw. die Legierung auf die Aufstromseite des porösen Trägers galvanisch aufbringt. So kann Palladium leicht auf die Oberfläche einer gesinterten Platte aus rostfreiem Stahlpulver nach bekannten Methoden und Arbeitsgängen der Galvanisierungstechnik aufgebracht werden. Das Elektroplattierverfahren kann fortgesetzt werden, bis die wasserstoffdurchlässige Metallschicht auf dem porösen Träger sich in ausreichendem Grade entwickelt hat. Auch kann eine Legierung des wasserstoffdurchlässigen Metalls, z. B. eine Platin-Silber-Legierung, unmittelbar galvanisch auf die poröse Platte aufgebracht werden.

Statt dessen kann man auch Dämpfe des Metalls auf die Oberfläche des Trägers aufrallen lassen, und zwar gewöhnlich indem man das Metall in einem elektrischen Hochtemperaturbogen z. B. zwischen Kohlenstoffelektroden erhitzt und die Dämpfe auf die flache Trägerseite aufsteigen läßt. Die Verdampfung kann unter Vakuum z. B. bei 0,01 bis 0,10 mm HG-Druck erfolgen.

Die Erfindung gestattet die Abtrennung von Wasserstoff durch Gasdiffusion bei verhältnismäßig hohem Druck und hoher Temperatur mittels einer verhältnismäßig dünnen Membran aus dem wasserstoffdurchlässigen Metall. Bei einer bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens mit einer Vorrichtung nach der Erfindung wird das Aufströmabteil bei einer Temperatur im Bereich von 390 bis 540°C unter einem Druck, der 1,4 bis 100 at höher als der in dem Abströmabteil herrschende Druck ist, beschickt und der abgetrennte Wasserstoff bei Überdruck aus dem Abströmabteil abgeführt.

Der Wasserstoff kann gewonnen werden aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen von niedrigem Molekulargewicht, z. B. Methan, Äthan, Äthylen u. dgl., wie z. B. aus Gasgemischen, die bei der thermischen oder katalytischen Spaltung von Erdöl und Erdölfractionen anfallen.

Fig. 2 erläutert eine Ausführungsform der Erfindung in isometrischer Ansicht der Innenteile, die in Abstand voneinander gezeigt sind. In zusammengesetzter Form ergeben sie eine ähnliche Einheit, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist. Um ein Arbeitsmodell mit einer geringsten Zahl von Bauteilen zu schaffen, kann eine einzelne Wasserstoffsammelzone in Kombination mit zwei wasserstoffdurchlässigen Membranen und zwei Membranträgern verwendet werden. Die permeable Membran auf den beiden Aufstromseiten ist in Fig. 2 mit 3 und 4 bezeichnet, und die benachbarten porösen Sinterstahlträger für diese permeablen Membranen sind mit 5 bzw. 6 bezeichnet. Die Wasserstoffsammelzone, die zwischen den Abstromseiten der zwei gegenüberliegenden porösen Matrizen 5 und 6 liegt, ist in Fig. 2 mit 7 bezeichnet. Diese Teile können miteinander zu einer Einheit durch Klammern oder Bolzen vereinigt werden. Leckverluste an Gas aus der Einheit werden verhindert, indem man jedes Einzel-

teil rings an seinem Umfang mittels nicht dargestellter Dichtungstreifen abdichtet.

Fig. 3 erläutert eine Gasdiffusionseinrichtung gemäß der Erfindung mit den Einlaßkammern 8 und 9 an den Aufstromseiten an beiden Enden des Gerätes. Die Umfangskanten der porösen Sinterstahlplatten 12 und 13 sind abgedichtet. Die Kammern 8 und 9 besitzen Zulaufleitungen 10 und 11. Die Rohgasmischung wird vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 390 und 540°C erhitzt, um die Wasserstoffdiffusion zu steigern. Der Wasserstoffbestandteil, der unter diesen Temperatur- und Druckbedingungen durch die Membranen 3' und 4' diffundiert, fließt durch die porösen Membranträger 12 und 13 in die Sammelkammer 14. Die Druckdifferenz zwischen Einlaßkammer und Sammelkammer beträgt hierbei vorzugsweise 1,4 bis 100 Atm. Der Wasserstoff wird durch Leitung 15 auf Vorrat oder für sonstige Verwendung abgezogen. Der Fluß des Rohgases in die Einlaßkammern 8 und 9 erfolgt vorzugsweise im Gegenstrom, um den Effekt des Konzentrationsgefälles auszunutzen. Die Auslässe für das Restgas sind zweckmäßig an die Sammelkammer an der gegenüberliegenden Seite zu dem Einlaß angeschlossen. In Fig. 3 sind daher die Abzugsrohre 16 und 17 an die Kammern 8 und 9 an der gegenüberliegenden Seite zu den Einlaßöffnungen 10 und 11 angeschlossen.

Es können z. B. zwei oder mehrere Wasserstoffdiffusionszellen mit oder ohne zwischengeschaltete Kompressoren an einer oder mehreren Zwischenpumpen in der Zellenreihe hintereinander geschaltet werden, um ein Wasserstoffprodukt von größerer Reinheit zu erzeugen, indem man das Diffusat von der einen Zelle in aufeinanderfolgenden Zellen behandelt, oder um die Wasserstoffgewinnung aus einem gegebenen Gasgemisch zu steigern, indem man den nicht diffundierten Auslauf zusätzlichen Wasserstoffdiffusionsbehandlungen unterzieht.

Die Vorrichtung und das Verfahren nach der Erfindung eignen sich auch für Gasströme von geringer Wasserstoffkonzentration, z. B. mit weniger als 1 Molprozent Wasserstoff, wie sie etwa als Restgase eines katalytischen Kohlenwasserstoff-Spaltverfahrens nach Abtrennung der flüssigen Spaltprodukte anfallen können. Auch Wasserstoff-Stickstoff-Gemische, wie sie durch Reaktion eines Methan-Dampf-Luft-Gemisches mit anschließender Absorption des Kohlendioxydbestandteiles in einer wäßrigen Ätzalkalilösung erhalten werden, lassen sich in der erfindungsgemäßen Vorrichtung trennen. Noch eine andere Verwendung kann die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Steigerung der Wasserstoffkonzentration in dem Kreislaufwasserstoffstrom eines Kohlenwasserstoffreformierungsverfahrens finden. Das wasserstoffhaltige Kreislaufgasgemisch, das auf der Abstromseite der Reformierungsreaktion gewonnen wird, ist im allgemeinen mit Gasen, wie Schwefelwasserstoff und Methan, verunreinigt und wird vorzugsweise davon befreit, bevor es zur Reformierungsreaktionszone zurückgeleitet wird. Die Vorrichtung gemäß der Erfindung stellt ein zweckmäßiges Mittel zur Vornahme einer solchen Reinigung dar.

Beispiel 1

Eine Wasserstoffdiffusionszelle in vereinfachter Form wird gemäß folgendem Verfahren hergestellt: Als Träger wird eine poröse Platte mit den Abmessungen 30,5 · 30,5 · 2,54 cm benutzt, die aus gesinterten Teilchen aus rostfreiem Stahlpulver (Stahl mit 18% Chrom und 8% Nickel) von 10 Mikron mittlerem Teilchendurchmesser besteht, die durch Erhitzer bis nahe dem Schmelzpunkt unter Druck verformt worden sind. Die Platte wird in ein Gehäuse eingepaßt, das hermetisch die Umfangskante

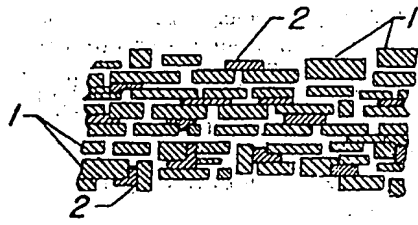


Fig. 1

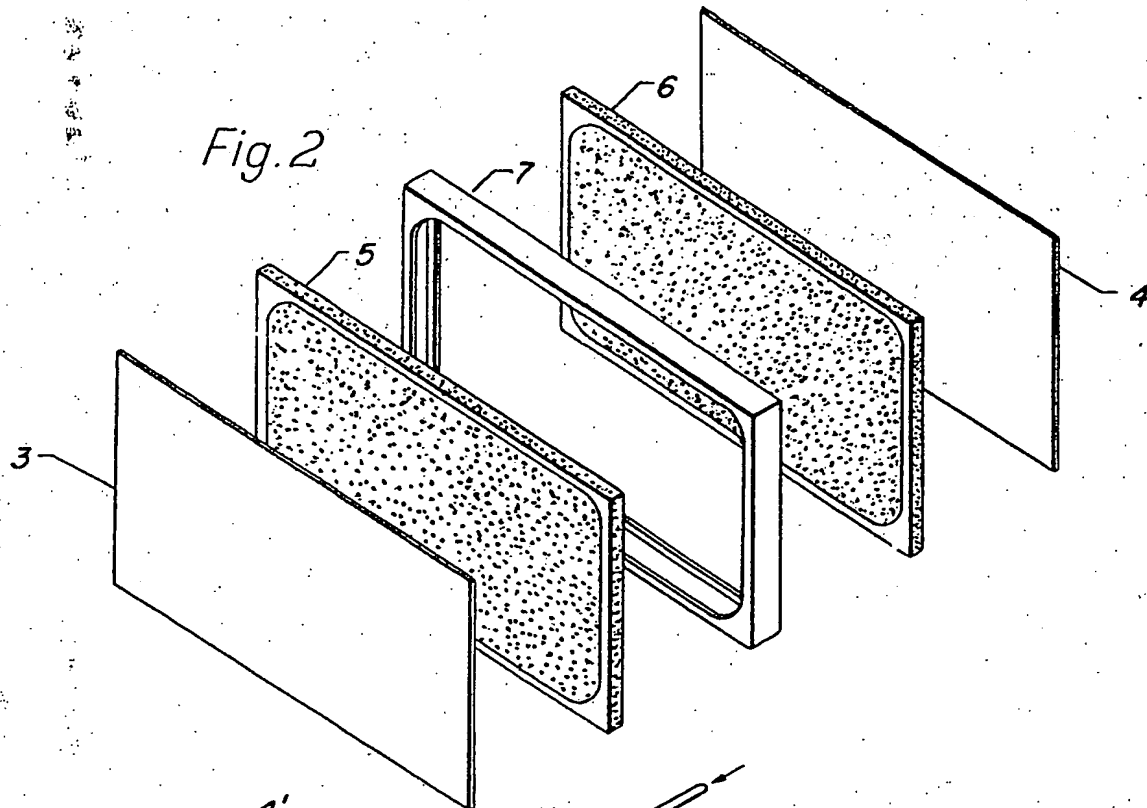


Fig. 2

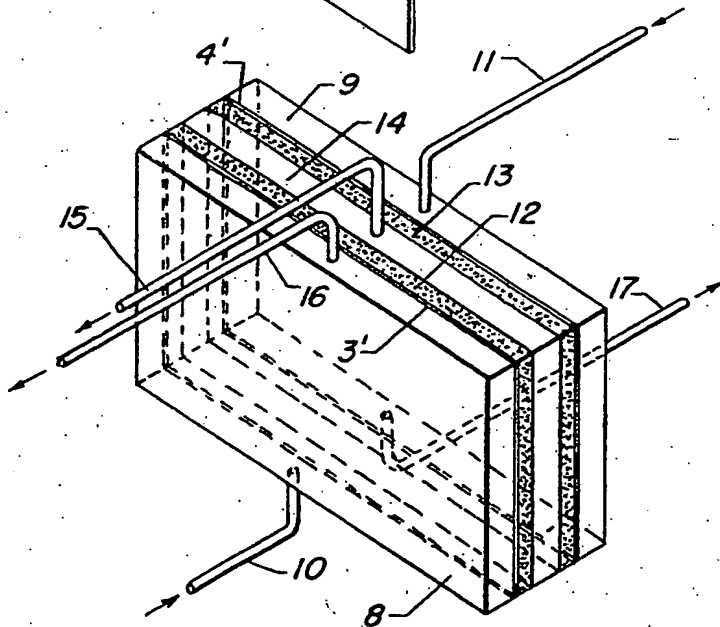


Fig. 3

werden können, die bis zum Zehnfachen größer sind als die betreffenden Diffusionsgeschwindigkeiten, die in den Beispielen 3 und 4 erhalten wurden.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Vorrichtung zum Abtrennen von Wasserstoff aus Gasgemischen mittels auf porösen Trägern angeordneter wasserstoffdurchlässiger Membranen aus einem Metall der Gruppe VIII des Periodischen Systems oder einer wasserstoffdurchlässigen Legierung dieses Metalls, bei der die abgestützte Membran eine Diffusionszelle innerhalb eines druckfesten Gehäuses in ein Aufströmabteil und ein Abströmabteil unterteilt und das Aufströmabteil eine Zuleitung und eine im Abstand von dieser angebrachte Ableitung und das Abströmabteil nur eine Ableitung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus gleichzeitig gepreßten und gesinterten Stahlteilchen mit einer Teilchengröße von 1 bis 100 Mikron besteht.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Unterstützung einer aus Palladium oder aus einer 25 bis 40 Atomprozent Silber enthaltenden Palladiumlegierung bestehenden Membran

ein aus nichtrostenden Stahlteilchen gebildeter Träger verwendet ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Abströmabteil enthält, welches durch zwei in parallelem Abstand voneinander angeordnete, aus gepreßten Sinterstahlteilchen bestehende plattenförmige Träger und einen diese Träger gasdicht abschließenden Rahmen gebildet wird, wobei die Wasserstoffableitung an diesem Rahmen angeordnet ist und jeder dieser Träger auf seiner Aufströmseite eine Membran von etwa 0,5 bis 10 Mikron Stärke trägt.

4. Verfahren zum kontinuierlichen Abtrennen von Wasserstoff aus Gasgemischen bei erhöhter Temperatur in einer Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufströmabteil bei einer Temperatur im Bereiche von 390 bis 540°C unter einem Druck, der 1,4 bis 100 at höher als der in dem Abströmabteil herrschende Druck ist, beschickt und der abgetrennte Wasserstoffstrom bei Überdruck aus dem Abströmabteil abgeführt wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

USA.-Patentschriften Nr. 1 174 631, 2 597 907, 2 627 933.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen